n° A. O. 1529

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

par

Monsieur Alpha Oumar DIALLO

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse : ETUDE DE LA STRUCTURE DU SOUS-OXYDE ET DU SOUS-SULFURE DE CARBONE PAR SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION INFRAROUGE.

16 DEC. 1967

Soutenue le Juin 1967 devant la Commission d'Examen

---

16 Juin 1967

MM. CHAMPETIER, Membre de l'Institut — Président

BARCHEWITZ..... } Examinateurs

GUY..... }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0039

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1964, p. 1296.

N° 113. — SPECTRE INFRAROUGE DU SOUS-OXYDE DE CARBONE A L'ÉTAT GAZEUX,

par Alpha O. DIALLO et Pierre BARCHEWITZ.

[*Laboratoire d'infrarouge, Chimie Physique, Orsay.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.3.64.)

SOMMAIRE

Le spectre IR du sous-oxyde de carbone préparé par deux méthodes différentes a été étudié entre 5 000 et 250 cm^{-1} afin de s'assurer que toutes les bandes observées étaient bien attribuables au gaz, ce qui était contesté dans les études antérieures. A partir des bandes fondamentales localisées par l'étude théorique en utilisant la méthode de Wilson, la plupart des fréquences ont été attribuées sur la base de la symétrie $D_{\infty h}$.

Le problème de la position et de la structure des bandes qui rendaient difficile l'interprétation du spectre du gaz a été abordé. Nos résultats portent plus particulièrement sur la bande double située de part et d'autre de la fréquence Raman ν_2 à 832 cm^{-1} dont la structure fine serait due aux branches Q de transitions vibrationnelles $\Sigma_g^+ - \pi_u$ faisant intervenir des niveaux excités harmoniques de ν_7.

Introduction.

La molécule de C_3O_2 peut être considérée comme formée par une combinaison des liaisons chimiques O = C et C = C. Les propriétés physiques et la structure électronique de ces groupements suggèrent un modèle linéaire et symétrique. Deux atomes de carbone disposés symétriquement par rapport au troisième sont liés aux oxygènes situés aux extrémités de la chaîne. On devrait donc avoir la structure O = C = C = C = O.

Ainsi formulée, la molécule appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Suivant la stéréochimie classique, Diels et Wolf [1] avaient déjà établi cette formule. Mais l'étude de la molécule par les méthodes physiques a souvent montré que d'autres structures n'étaient pas totalement impossibles.

Le Fèvre et Le Fèvre [2] ayant mesuré le moment dipolaire de C_3O_2 en solution dans le benzène, obtinrent la valeur de 0,7 D. Ils considèrent ce nombre comme assez significatif pour proposer une forme angulaire en résonance avec le modèle linéaire.

Les mesures de diffraction électronique les plus précises sont celles de Levingstone et Ramachandra Rao [3]. Cependant si elles sont conformes à une structure linéaire, elles n'excluent pas une légère déviation des atomes d'oxygène terminaux.

Les études des spectres de vibration infrarouge et Raman ont été publiées par de nombreux auteurs. Les dernières en date sont celles de Long, Murfin et Williams [4] et H. D. Rix [5]. Ces auteurs ont abouti à des conclusions différentes. Les premiers, quoique adoptant la symétrie $D_{\infty h}$ considèrent les bandes à 900, 2 500 et 3 200 cm^{-1} comme dues à des impuretés de nature indéterminée. Le second, pour n'avoir pas obtenu la forme des enveloppes requises pour la plupart des bandes, interpréta la bande comprise entre 2 440 et 2 490 cm^{-1} comme une bande hybride d'une toupie presque symétrique et attribua toutes les fréquences observées selon un modèle de symétrie C_{2h}.

Récemment encore, une étude en haute résolution du spectre de vibration-rotation dans la région de 3 200 cm^{-1} par Lafferty, Maki et Plyler [6] a montré que cette bande correspond à une succession de transitions $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$ et $\pi_g - \pi_u$ qui obéissent bien aux règles de sélection d'une molécule de symétrie $D_{\infty h}$.

De plus, la fréquence fondamentale ν_7 a donné lieu à des valeurs souvent contradictoires. Mais on sait aujourd'hui à la suite des travaux de Miller et Fateley [7] que cette fréquence est anormalement basse.

Nous avons donc réétudié les vibrations du sous-oxyde de carbone par spectrographie infrarouge en utilisant des échantillons provenant de deux préparations différentes de ce composé afin de déterminer les bandes attribuables au gaz.

Le calcul des fréquences possibles en utilisant la méthode de Wilson a permis l'attribution de la plupart des bandes observées sur la base du modèle de symétrie $D_{\infty h}$.

L'existence des bandes possédant une structure fine caractéristique, qui rendait difficile l'interprétation du spectre du gaz semble être en relation avec l'existence de la bande fondamentale ν_7 du type perpendiculaire ($\Sigma_g^+ - \pi_u$).

I. — Préparation du sous-oxyde de carbone.

A. — *Déshydratation de l'acide malonique par l'anhydride phosphorique à* 130 °C.

Le procédé expérimental utilisé est une adaptation de la méthode de DIELS et MAYERHEIM ([8]). La totalité de la réaction est effectuée dans un matériel en verre pyrex sous une pression de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure. Tous les joints sont constitués par des rôdages graissés avec de l'Apiezon L.

Les principaux produits recueillis sont : l'acide acétique, le gaz carbonique et le sous oxyde de carbone. On procède à leur séparation par fractionnement du système solide-liquide-gaz au moyen de pièges refroidis dans des bains appropriés.

Le sous oxyde de carbone est récupéré dans une ampoule en pyrex soigneusement desséchée, munie d'un robinet. On le redistille sous vide en recueillant la fraction qui passe entre 6 et 7 °C.

B. — *Pyrolyse de l'anhydride diacétyltartrique à la température de* 750 °C.

L'anhydride diacétyltartrique est préparé par simple mélange de 3,5 moles d'anhydride acétique, 3 ml d'acide sulfurique concentré et une mole d'acide tartrique finement pulvérisé. Après agitation vigoureuse, l'acide se dissout en un temps très court, alors que le mélange s'échauffe. L'anhydride cristallise par refroidissement.

Obtention du sous oxyde de carbone.

Le mode opératoire est une modification du procédé inventé par OTT et SCHMID ([9]).

Les vapeurs d'anhydride diacétyltartrique sont décomposées dans un tube de quartz de 2 cm de diamètre et 60 cm de longueur, placé dans un four horizontal dont le système de chauffage est constitué par un enroulement de fil résistant fait d'un alliage de nickel-chrome autour de tubes de silice. La température est indiquée par un thermocouple.

On obtient du sous oxyde de carbone, de l'oxyde de carbone, de l'acide acétique, du cétène, etc. Ces produits, à l'exception de CO sont congelés dans un piège plongé dans l'azote liquide.

La purification finale est effectuée comme dans le procédé de déshydratation de l'acide malonique. Le sous oxyde de carbone est redistillé immédiatement en éliminant les produits de tête et de queue.

II. — Obtention des spectres infrarouges.

a) *Spectrographes utilisés.*

Spectrographe type Perkin-Elmer modèle 21, double faisceau, équipé d'une optique en chlorure de sodium pour la région spectrale de 2 à 15 μ.

Spectrographe Beckman IR 7 équipé d'une optique associant un prisme et un réseau opérant en simple ou double faisceau pour le domaine spectral compris entre 2,5 et 40 μ.

Spectrographe Perkin-Elmer modèle 112 équipé d'un monochromateur à réseau.

b) *Cellules d'absorption.*

Cuves de 8 et 10 cm de longueur, équipées de lames de NaCl entre 2 et 15 μ.

Cuve de 4 cm de longueur avec des lames de CsBr entre 15 et 40 μ.

TABLEAU I

Spectre infrarouge de C_3O_2 à l'état gazeux
Fréquences observées en cm^{-1}.

LONG, MURFIN WILLIAMS (déshydratation de l'acide malonique	H. D. RIX (pyrolyse de l'anhydride diacétyltartrique)	Présent travail (bandes communes à nos deux échantillons)
—	—	544
550	550	550
634	635	620
787	779	767 à 794 str. fine
841 à 919	—	840 à 950 str. fine
—	1 050	—
1 130	1 122	1 124
—	1 155	—
—	1 375	1 360 à 1 480 str. fine
1 575	1 570	1 575
1 669	1 666	1 667
1 678	—	1 678
—	1 778	1 790
2 096		2 090
2 150	2 154	2 150
2 258	2 258	2 252
2 400	2 386	2 400
2 441 à 2 494	—	2 442 à 2 550 str. fine
2 671	2 670	2 671
2 681	—	2 680
2 738	2 738	2 738
2 817	2 828	2 823
2 838	2 840	2 838
3 087	3 086	3 086
3 168 à 3 254	—	3 168 à 3 290 str. fine
3 349	3 335	3 350
3 420	—	3 400
3 750	3 756	3 750
3 852	3 857	3 850
4 325	—	4 325
4 445	4 445	4 445
4 545	—	—
4 580	—	—

c) *Spectre infrarouge de C_3O_2 à l'état gazeux.*

La région spectrale explorée s'étend de 5 000 à 250 cm^{-1}. Le tableau ci-joint indique les fréquences

des bandes communes observées à partir des deux préparations comparées à celles de Long, Murfin et Williams (4) et de H. D. Rix (5). Pour toutes ces fréquences, la précision peut être estimée à $\pm 2\ cm^{-1}$ à l'exception de celles comprises entre 2 400 et 2 000 cm^{-1}.

A quelques détails près les spectres peuvent être considérés comme correspondants. Toutes les bandes relativement intenses apparaissent dans les mêmes régions spectrales et présentent la même forme à savoir un maximum central où il n'est pas possible de mettre en évidence l'allure des enveloppes.

Si nous examinons le nombre des bandes, nous constatons que les spectres sont plus en accord avec celui rapporté par Long, Murfin et Williams (4) compte tenu de la différence du pouvoir de résolution des spectrographes utilisés. Nos spectrographes permettent de mieux distinguer les enveloppes de certaines bandes et aussi de mettre plus en évidence la structure complexe des bandes considérées par les mêmes auteurs comme n'appartenant pas au sous oxyde de carbone.

Les bandes à 3 086 et 3 350 cm^{-1} présentent une structure P — R avec une séparation de 11,5 à 12 cm^{-1} des maxima des deux branches.

Les bandes centrées à 3 200, 2 500, 1 400, 892 et 782 cm^{-1} suggèrent une « structure rotationnelle ». Elles consistent en effet en une série de petites bandes dont les intensités décroissent régulièrement vers les grandes fréquences. De plus l'espacement de ces sous bandes est irrégulier (entre 2 et 20 cm^{-1}).

III. — Étude des vibrations (10, 11).

Si la molécule de C_3O_2 est linéaire et symétrique elle appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Elle possède alors $3N - 5 = 10$ vibrations fondamentales. Pour calculer les fréquences de ces vibrations, nous choisissons comme système de coordonnées internes les modifications des longueurs des liaisons et des angles de valence.

En prenant comme axe principal l'axe z passant par les noyaux des atomes, on construit facilement les coordonnées internes R suivantes :

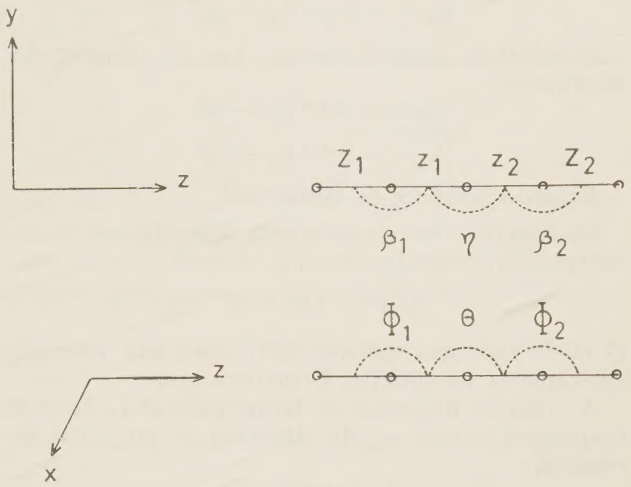
Coordonnées internes de valence :

Ce sont les variations des longueurs des liaisons O — C et C — C. Nous les notons Z_1, z_1, Z_2 et z_2.

Coordonnées internes de déformation :

Elles définissent les déformations angulaires des liaisons O — C — C et C — C — C dans deux plans perpendiculaires (yz) et (zx), soient $\beta\eta$ et $\Phi\theta$.

Les angles θ, Φ_1 et Φ_2 jouent dans le cas où la molécule est supposée linéaire des rôles identiques aux angles β_1, η et β_2.



L'application de la théorie des groupes permet de déterminer les différents comportements de ces coordonnées par rapport aux éléments de symétrie de la molécule. En écrivant les matrices de transformation de ces coordonnées pour toutes les opérations du groupe et en comparant leurs caractères avec ceux des représentations irréductibles du groupe $D_{\infty h}$, on en déduit que ces coordonnées appartiennent aux représentations irréductibles suivantes :

$$Z = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$
$$z = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$
$$\beta = \pi_g + \pi_u$$
$$\eta = \pi_u.$$

Il y a par conséquent 7 modes de vibrations distinctes dont 4 vibrations non dégénérées et 3 vibrations doublement dégénérées.

Coordonnées symétriques :

Ces coordonnées sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes précédentes. Chaque combinaison (ou nouvelle coordonnée) appartient à une espèce de symétrie du groupe $D_{\infty h}$. Elles sont ordonnées selon la séquence donnée dans le tableau des caractères et sont numérotées dans l'ordre décroissant des fréquences.

Comme les différentes composantes de la coordonnée dégénérée donnent lieu à des coefficients identiques dans l'équation déterminante, une seule coordonnée symétrique choisie dans chaque couple de coordonnées dégénérées a été déterminée.

Coordonnées symétriques du type Σ^+ (non dégénérées) :

$$S_1^{\Sigma_g^+} = 2^{-1/2}(Z_1 + Z_2)$$
$$S_2^{\Sigma_g^+} = 2^{-1/2}(z_1 + z_2)$$
$$S_3^{\Sigma_u^+} = 2^{-1/2}(Z_1 - Z_2)$$
$$S_4^{\Sigma_u^+} = 2^{-1/2}(z_1 - z_2)$$

Coordonnées symétriques du type π (doublement dégénérées) :

$$S_{51}^{\pi_g} = 2^{-1/2}(\beta_1 - \beta_2)$$
$$S_{61}^{\pi_u} = \eta$$
$$S_{71}^{\pi_u} = 2^{-1/2}(\beta_1 + \beta_2)$$

Équation séculaire du mouvement.

En fonction des coordonnées symétriques S_t, le déterminant séculaire s'écrit :

$$|GF - \Lambda E| = 0$$

G et F sont des matrices attachées aux énergies cinétique et potentielle; E matrice unité;

Λ matrice diagonale de terme général λ_k lié aux fréquences propres ω_k de vibration en cm^{-1} par la relation :

$$\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \omega_k^2.$$

Étude des vibrations non dégénérées des types Σ^+.

La matrice G est reliée aux coefficients B_{ti} de transformation des coordonnées de déplacement en coordonnées symétriques par l'expression :

$$G_{tt'} = \sum_{tt'} \mu_i B_{ti} B_{t'i}$$

μ_i étant l'inverse de la masse de l'atome i.

De même les coordonnées symétriques prennent la forme :

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N-5} B_{ti} \xi_i$$

où ξ est une coordonnée de déplacement.

La méthode de calcul consiste donc à déterminer les coefficients B_{ti} à partir des coordonnées symétriques et à les transporter dans l'équation donnant la valeur de G.

Matrice G.

Représentons schématiquement les déplacements des atomes par les diagrammes suivants :

On voit que l'on a :

$$Z_1 = \xi_1 - \xi_2$$
$$z_1 = \xi_2 - \xi_3$$
$$z_2 = \xi_3 - \xi_4$$
$$Z_2 = \xi_4 - \xi_5.$$

Les coordonnées symétriques s'écrivent alors :

$$S_1^{\Sigma_g^+} = 2^{-1/2}(\xi_1 - \xi_2 + \xi_4 - \xi_5)$$
$$S_2^{\Sigma_u^+} = 2^{-1/2}(\xi_2 - \xi_4)$$
$$S_3^{\Sigma_u^+} = 2^{-1/2}(\xi_1 - \xi_2 - \xi_4 + \xi_5)$$
$$S_4^{\Sigma^+} = 2^{-1/2}(\xi_2 - 2\xi_3 + \xi_4)$$

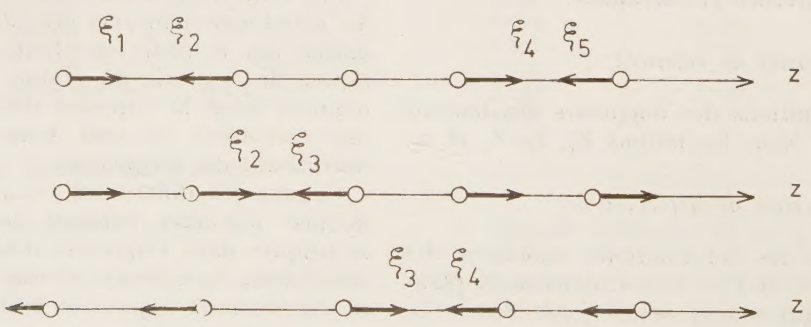
De ces équations, on tire les coefficients B_{ti} qui sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU

B	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
$S_1^{\Sigma_g^+}$	$2^{-1/2}$	$-2^{-1/2}$	0	$2^{-1/2}$	$-2^{-1/2}$
$S_2^{\Sigma_g^+}$	0	$2^{-1/2}$	0	$-2^{-1/2}$	0
$S_3^{\Sigma_u^+}$	$2^{-1/2}$	$-2^{-1/2}$	0	$-2^{-1/2}$	$2^{-1/2}$
$S_4^{\Sigma_u^+}$	0	$2^{-1/2}$	$-\sqrt{2}$	$2^{-1/2}$	0

On en déduit la matrice G en remarquant que $B_{ti}B'_{ti} = 0$ pour des types de symétrie différente.

G	$S_1^{\Sigma_g^+}$	$S_2^{\Sigma_g^+}$	$S_3^{\Sigma_u^+}$	$S_4^{\Sigma_u^+}$
$S_1^{\Sigma_g^+}$	$+\mu_0 + \mu_c$	$-\mu_c$		
$S_2^{\Sigma_g^+}$	$-\mu_c$	μ_c		
$S_3^{\Sigma_u^+}$			$\mu_0 + \mu_c$	$-\mu_c$
$S_4^{\Sigma_u^+}$			$-\mu_c$	$3\mu_c$



TABLEAU

Tableau des coefficients B.

B	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y'_1	y'_2	y'_4	y'_4	y'_5
$S_{51}{}^{\pi g}$	$\frac{\rho_1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{\rho_1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\rho_1+\rho_2}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{\rho_1+\rho_2}{\sqrt{2}}$	0
$S_{61}{}^{\pi u}$	0	0	$2\rho_2$	0	0	0	$-\rho_2$	0	$-\rho_2$	0
$S_{71}{}^{\pi u}$	$\frac{\rho_1}{\sqrt{2}}$	0	$\sqrt{2}\,\rho_2$	0	$\frac{\rho_1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\rho_1+\rho_2}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\rho_1+\rho_2}{\sqrt{2}}$	0

TABLEAU

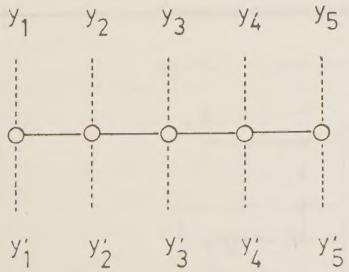
Matrice G

G	$S_{51}{}^{\pi g}$	$S_{61}{}^{\pi u}$	$S_{71}{}^{\pi u}$
$S_{51}{}^{\pi g}$	$\mu_0\rho_1{}^2 + \mu_c(\rho_1+\rho_2)^2$		
$S_{61}{}^{\pi u}$		$6\mu_c\rho_2{}^2$	$\sqrt{2}\mu_c\rho_2(\rho_1+3\rho_2)$
$S_{71}{}^{\pi u}$		$\sqrt{2}\,\mu_c\rho_2(\rho_1+3\rho_2)$	$\mu_0\rho_1{}^2 + \mu_c(\rho_1{}^2 + 2\rho_1\rho_2 + 3\rho_2{}^2)$

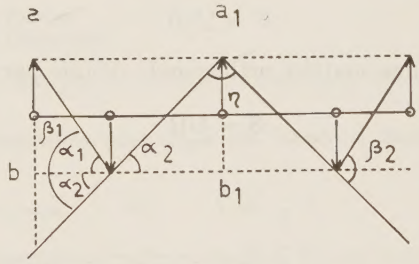
Études des vibrations de type π (doublement dégénérées).

Calcul de la matrice G.

Pour étudier les déformations des angles de valence lorsque la molécule vibre dans les plans (*yz*) et (*zx*) nous désignons par $y_1, y_2 \ldots y_5$ et $x_1, x_2 \ldots x_5$ les déplacements des atomes respectivement dans ces plans. Appelons d'autre part D la distance C — C et *d* celle de O — C.



Une construction géométrique simple permet de visualiser les variations β et η des angles égaux à π quand la molécule est au repos :



D'après cette figure, on peut calculer β et η en fonction des distances interatomiques et des coordonnées de déplacement.
On a :

$$\beta_1 = \alpha_1 + \alpha_2.$$

Les déplacements étant petits, les variations des angles le sont également :

$$\alpha_1 \approx \frac{ab}{d} \quad \text{et} \quad \alpha_2 \approx \frac{a_1b_1}{D}.$$

Or

$$ab = y_1 - y_2',$$
$$a_1b_1 = y_3 - y_2',$$

d'où

$$\beta_1 = \frac{y_1 - y_2'}{d} + \frac{y_3 - y_2'}{D}.$$

Posons

$$\frac{1}{d} = \rho_1 \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{D} = \rho_2.$$

Alors

$$\beta_1 = \rho_1(y_1 - y_2') + \rho_2(y_3 - y_2').$$

On trouve par un procédé analogue :

$$\beta_2 = \rho_1(y_5 - y_4') + \rho_2(y_3 - y_4')$$
$$\eta = \rho_2(-y_2' + 2y_3 - y_4')$$

Le passage aux coordonnées symétriques est immédiat et on obtient

$$S_{51}{}^{\pi g} = 2^{-1/2}[\rho_1 y_1 - (\rho_1 + \rho_2)y_2' + (\rho_1 + \rho_2)y_4' - \rho_1 y_5]$$
$$S_{61}{}^{\pi u} = \rho_2(-y_2' + 2y_3 - y'_4)$$
$$S_{71}{}^{\pi u} = 2^{-1/2}[\rho_1 y_1 - (\rho_1 + \rho_2)y_2' + 2\rho_2 y_3 - (\rho_1 + \rho_2)y_4' + \rho_1 y_5]$$

Détermination des constantes de force.

L'énergie potentielle de vibration de la molécule en fonction des coordonnées symétriques est donnée par l'équation explicitée :

$$2V = \sum_{tt'} F_{tt'} \cdot S_t S_{t'}$$

où $F_{tt'}$ sont les contantes de force attachées aux coordonnées symétriques correspondantes. Elles sont obtenues par la transformation

$$F = U^+ f U$$

U étant une matrice orthogonale définie par la relation

$$S = UR$$

Équations déterminantes.

Ayant construit les matrices G et F, nous pouvons expliciter l'équation déterminante

$$|GF - \Lambda E| = 0.$$

Comme le prévoit la théorie, cette équation se décompose en quatre sous équations déterminantes, chacune étant associée aux types de symétrie $\Sigma_g{}^+$, $\Sigma_u{}^+$, π_g et π_u.

Après avoir effectué les calculs, on obtient :

Équation déterminante du type $\Sigma^+{}_g$ (ν_1 et ν_2)

$$\lambda^2 - \lambda[\mu_0(f_z + f_{zz}) + \mu_c(f_z + f_{zz} + f_z + f_{zz} - 2f_{zz_1} - 2f_{zz_2})] + \mu_0\mu_c[(f_z + f_{zz})(f_z + f_{zz}) - (f_{zz_1} + f_{zz_2})^2] = 0 \quad \text{(I)}$$

Équation déterminante du type $\Sigma^+{}_u$ (ν_3 et ν_4)

$$\lambda^2 - \lambda[\mu_0(f_z - f_{zz}) + \mu_c(f_z - f_{zz} + 3f_z - 3f_{zz} - 2f_{zz_1} + 2f_{zz_2})] + (3\mu_0\mu_c + 2\mu_c{}^2)[f_z - f_{zz})(f_z - f_{zz}) - (f_{zz_1} - f_{zz_2})^2] = 0 \quad \text{(II)}$$

Équation déterminante du type π_g (ν_5)

$$\lambda_5 = [\mu_0\rho_1{}^2 + \mu_c(\rho_1 + \rho_2)^2](f_\beta - f_{\beta\beta}) \quad \text{(III)}$$

Équation déterminante du type π_u (ν_6 et ν_7)

$$\lambda^2 - \lambda(4\mu_c\rho_1\rho_2 f_{\beta\eta} + 6\mu_c\rho_2{}^2(f_\eta + 2f_{\beta\eta}) + \{\mu_0\rho_1{}^2 + \mu_c(\rho_1{}^2 + 2\rho_1\rho_2 + 3\rho_2{}^2)\}(f_\beta + f_{\beta\beta})] + \rho_1{}^2\rho_2{}^2(6\mu_0\mu_c + 4\mu_c{}^2)[f_\eta(f_\beta + f_{\beta\beta}) - 2f_{\beta\eta}{}^2] = 0 \quad \text{(IV)}$$

Calcul des fréquences fondamentales

Le calcul a été effectué moyennant quelques simplifications car le nombre de constantes de force inconnues excède le nombre de fréquences fondamentales. On a négligé certaines constantes d'interaction et essayé de résoudre le problème dans le

TABLEAU

matrice F.

F	$S_1{}^{\Sigma^+ g}$	$S_2{}^{\Sigma^+ g}$	$S_3{}^{\Sigma^+ u}$	$S_4{}^{\Sigma^+ u}$	$S_{51}{}^{\pi g}$	$S_{61}{}^{\pi u}$	$S_{71}{}^{\pi u}$
$S_1{}^{\Sigma g^+}$	$f_z + f_{zz}$	$f_{zz_1} + f_{zz_2}$					
$S_2{}^{\Sigma g^+}$	$f_{zz_1} + f_{zz_2}$	$f_z + f_{zz}$					
$S_3{}^{\Sigma u^+}$			$f_z - f_{zz}$	$f_{zz_1} - f_{zz_2}$			
$S_4{}^{\Sigma u^+}$			$f_{zz_1} - f_{zz_2}$	$f_z - f_{zz}$			
$S_{51}{}^{\pi g}$					$f_\beta - f_{\beta\beta}$		
$S_{61}{}^{\pi u}$						f_η	$\sqrt{2}\, f_{\beta\eta}$
$S_{71}{}^{\pi u}$						$\sqrt{2}\, f_{\beta\eta}$	$f_\beta + f_{\beta\beta}$

cas de petits mouvements par une méthode de transfert de constantes de force.

a) *Types de symétrie* Σ_g^+ et Σ_u^+.

Dans les équations I et II on a posé $f_{zz_2} = 0$ (constante d'interaction valence-valence de deux liaisons non adjacentes dont les fréquences caractéristiques de vibration sont différentes).

Les constantes de force suivantes tirées de CO_2, du cétène et de l'allène ont été utilisées :

$$\begin{aligned} f_z &= 15{,}75 . 10^5 \text{ dynes/cm}^{-1} \\ f_{zz} &= 1{,}33 . 10^5 \text{ dynes/cm}^{-1} \\ f_{zz_1} &= 1{,}45 . 10^5 \text{ dynes/cm}^{-1} \\ f_z &= 9{,}59 . 10^5 \text{ dynes/cm}^{-1} \\ f_{zz} &= -0{,}12 . 10^5 \text{ dynes/cm}^{-1} \end{aligned}$$

On a obtenu les fréquences correspondante suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 2\,160 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= 800 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 &= 2\,210 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4 &= 1\,555 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

b) *Type de symétrie* π_g.

Dans l'équation III, on pose provisoirement $f_{\beta\beta} = 0$. On assimile le motif C = C = O de C_3O_2 à celui du cétène. D'après Halverson et Williams [12] on a

$$f_\beta = 0{,}415 . 10^5 \text{ dyne/cm}^{-1}.$$

On calcule λ_5, ce qui donne $\nu_5 = 639$ cm^{-1}.

L'introduction de la fréquence Raman 578 cm^{-1} observée dans la même région spectrale par Long, Murfin et Williams [4] permet de déterminer $f_\beta - f_{\beta\beta}$ En conservant la valeur initiale de f_β on tire

$$f_{\beta\beta} = 0{,}076 . 10^5 \text{ dyne/cm}^{-1}.$$

c) *Types de symétrie* π_u.

Dans ce groupe nous avons conservé les valeurs de f_β et de $f_{\beta\beta}$ utilisées précédemment. De plus ν_6 peut se déduire du spectre infrarouge. Mais ceci n'est pas indispensable à condition de poser $f_{\beta\eta} = 0$ et arbitrairement

$$f_\eta = 0{,}012 . 10^5 \text{ dyne/cm}^{-1}$$

(1/10 de la constante de force d'interaction valence-valence f_{zz}).

L'équation IV a alors été résolue; on trouve :

$\nu_7 = 27$ cm^{-1} (cas où ν_6 est déduit du spectre);

$\nu_7 = 78$ cm^{-1}, $\nu_6 = 610$ cm^{-1} si ces deux fréquences sont considérées comme inconnues.

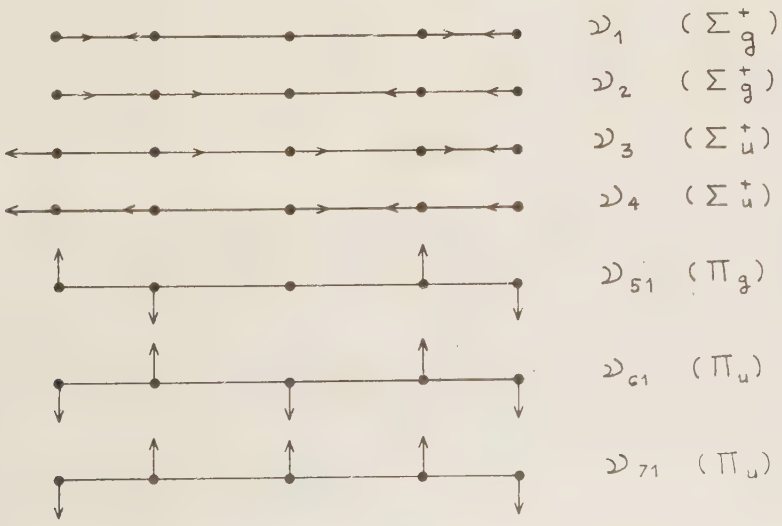
TABLEAU

Fréquences fondamentales en cm^{-1}.

Fiquences	Observées	Calculées	Symétrie	Activité
ν_1	2 200	2 160	Σ_g^+	R
ν_2	832	800	Σ_g^+	R
ν_3	2 252	2 210	Σ_u^+	I
ν_4	1 575	1 555	Σ_u^+	I
ν_5	578	639	π_g	R
ν_6	550	610	π_u	I
ν_7	—	27-78	π_u	I

R = Raman
I = Infrarouge.

Représentation schématique des vibrations fondamentales.



Discussion des spectres.

Attribution des fréquences observées (fig.1).

Fig. 1 *a*.

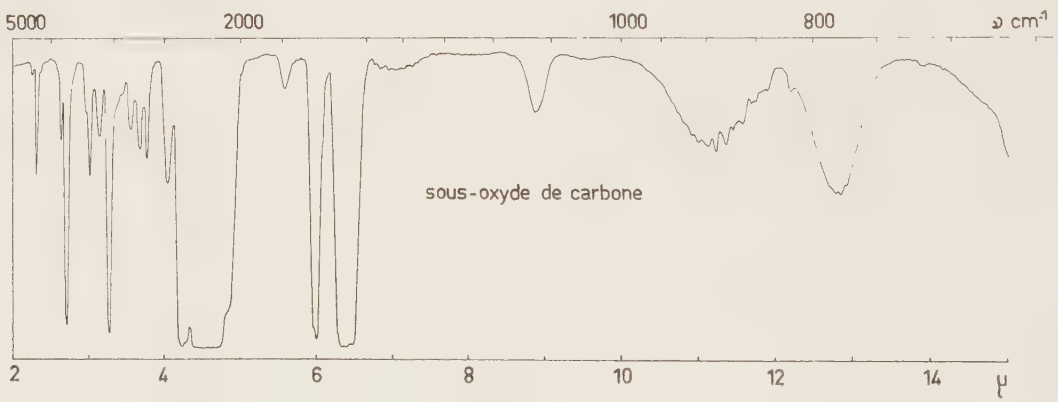


Fig. 1 *b*.

Cette attribution ne présente plus qu'un intérêt secondaire. Cependant un certain nombre de points mérite d'être précisé. A partir des bandes fondamentales localisées par l'étude théorique (ce qui n'a pas souvent été le cas dans les études antérieures) la plupart des fréquences ont été attribuées sur la base de la symétrie $D_{\infty h}$. Les fréquences fondamentales sont elles-mêmes confirmées par l'étude du spectre infrarouge de C_3O_2 en matrice d'argon par L. L. Ames ([13]).

Notre choix rejoint en partie celui de Long, Murfin et Williams ([4]) sauf en ce qui concerne les fréquences comportant ν_7. La bande à 782 cm^{-1} présente une structure qui a échappé à ces auteurs. De plus, la résonance de Fermi invoquée entre la fondamentale ν_4 (1 575 cm^{-1}) et la bande à 1 669 cm^{-1} considérée comme une combinaison ternaire est peu probable. Nous interprétons cette bande comme la bande de différence $\nu_3 - \nu_5 = 1\,674$ cm^{-1}.

Ajoutons que les attributions de H. D. Rix ([5]) ne peuvent pas être correctes car d'après nos spectres, il n'existe pas de bande à 1 050 cm^{-1} considérée comme une fondamentale par cet auteur. D'autre part, la bande à 620 cm^{-1} est certainement la bande différence $\nu_1 - \nu_4 = 625$ cm^{-1}.

Bandes aberrantes du spectre infrarouge de C_3O_2.

Les bandes à 900, 2 500 et 3 200 cm^{-1} ont été considérées par Long, Murfin et Williams ([4]) comme dues à des impuretés de nature indéterminée. H. D. Rix ([5]) ne signale pas d'absorption dans les régions de 900 et 3 200 cm^{-1}.

L'accord parfait des spectres obtenus à partir des échantillons de différentes préparations et les soins apportés à leur purification excluent ces éventualités. A ces bandes il faut ajouter celles à 784 et 1 400 cm^{-1}.

Il est hors de doute que toutes ces bandes proviennent des vibrations de C_3O_2. Toutefois, leur interprétation paraît impossible à partir des fondamentales adoptées. De plus ces bandes disparaissent à basse température ([13]).

L'étude récente en haute résolution du spectre de vibration-rotation de C_3O_2 dans la région comprise entre 1 800 et 3 300 cm^{-1} a permis à Lafferty, Maki et Plyler d'analyser des transitions $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$ et $\pi_u - \pi_g$ entre 3 142 et 3 195 cm^{-1}.

Il apparaît nettement que ces bandes proviennent d'une molécule possédant la symétrie $D_{\infty h}$. Ils ont montré aussi qu'à ces transitions étaient associées

des bandes chaudes déplacées vers les grandes fréquences.

Les mêmes auteurs se basant sur l'existence de ces bandes chaudes, sur des mesures d'intensités, sur la constante q du l-doubling et aussi sur les résultats des travaux de MILLER et FATELEY (7) ont déduit que la valeur de ν_7 doit être comprise entre 25 et 63 cm^{-1}.

Comme ce domaine spectral rejoint approximativement celui que nous avons obtenu par la théorie simplifiée, nous pouvons considérer notre estimation comme probable.

La fréquence de la bande fondamentale ν_7 du type perpendiculaire ($\Sigma_g^+ \mapsto \pi_u$) étant supposée très basse, la population des niveaux harmoniques $n\nu_7$ est suffisamment grande pour que ces niveaux puissent servir d'origine à des transitions actives dans l'infrarouge en accord avec les règles de sélection de la molécule de C_3O_2 de symétrie $D_{\infty h}$.

Si maintenant, nous considérons l'ensemble du spectre d'absorption de C_3O_2, nous remarquons que certaines bandes possèdent une structure fine dans des domaines spectraux correspondant aux fréquences Raman inactives en absorption infrarouge qui sont indiquées dans le tableau suivant :

	Fréquences cm^{-1}	Symétrie
ν_5	578	π_g
ν_2	832	Σ_g^+
$\nu_2 + \nu_5$	1 410	π_g
$\nu_2 + \nu_3 - \nu_6$ ...	2 500	π_g
$\nu_1 + \nu_4 - \nu_6$ ...	3 200	π_g

Il faut toutefois remarquer que les fréquences ν_5 (π_g) et ν_1 (Σ_g^+) sont assez voisines des fréquences ν_6 (π_u) à 550 cm^{-1} et ν_3 (Σ_u^+) à 2 252 cm^{-1} actives en infrarouge.

Notre attention a été particulièrement attirée par la bande double située de part et d'autre de la fréquence Raman ν_2 à 832 cm^{-1}, s'étendant de 760 à 930 cm^{-1} et présentant une structure fine à raies très espacées qui ne peut être interprétée en faisant intervenir la constante rotationnelle B de C_3O_2 égale à 0,073 4 cm^{-1} (3).

La structure de cette bande (fig. 2) rappelle une « structure P — R » dont la fréquence Raman à 832 cm^{-1} occuperait la lacune centrale. L'explication de cette « structure rotationnelle » peut cependant être envisagée, si on fait intervenir pour le niveau origine du type Σ_g^+, l'existence du niveau ν_7 et des divers niveaux excités $n\ \nu_7$ qui sont suffisamment peuplés pour que des transitions actives en infrarouge puissent donner des bandes suffisamment intenses sans que la transition $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ définissant la fréquence ν_2 soit observable.

Le diagramme énergétique suivant montre quelques transitions permises (traits pleins), la transition $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ (ν_2) indiquée en traits pointillés, étant interdite (raie Raman).

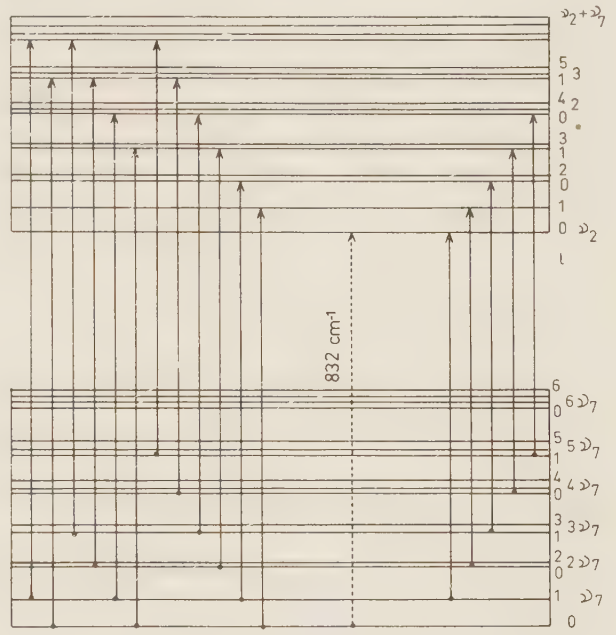


Diagramme énergétique
transitions $\Sigma_g^+ \longleftrightarrow \Pi_u$ vers 832 cm^{-1}
$l = 0 \rightarrow \Sigma_g$, $l = 1 \rightarrow \Pi_u$, $l = 2 \rightarrow \Delta_g$, etc

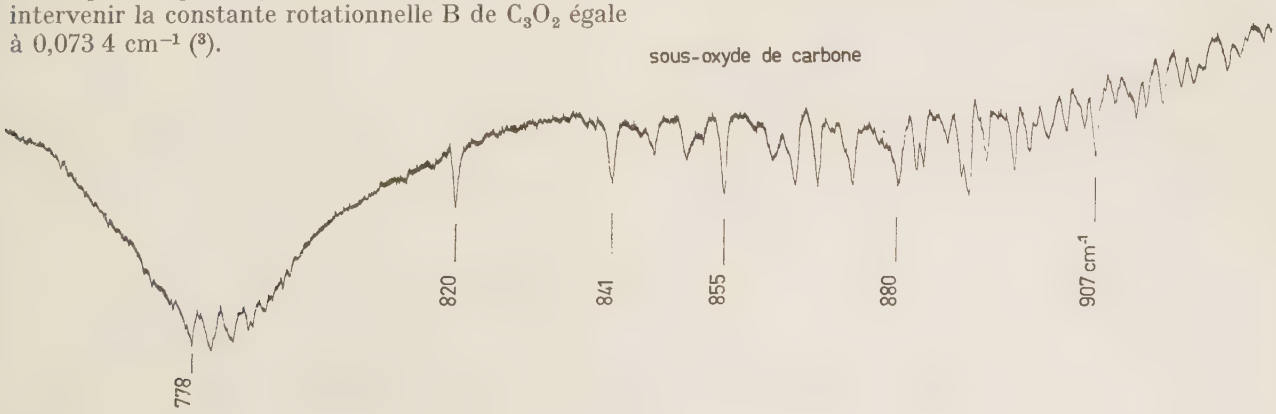


Fig. 2.

Toutes les transitions vibrationnelles permises par les règles de sélection ne sont pas indiquées sur ce diagramme; il montre cependant que le nombre de bandes prévisibles est considérable, du fait des populations assez élevées des premiers niveaux $n\nu_7$ associés au niveau initial Σ_g^+.

Il en résulte nettement l'existence de bandes qui doivent se situer de part et d'autre de la fréquence ν_2 à 832 cm^{-1}, donnant l'aspect d'une structure rotationnelle P — R ». Toutes ces transitions, si l'interprétation est exacte, donnent lieu à des bandes perpendiculaires ($\Sigma_g - \pi_u$) et seules les branches Q seraient observables.

Si on tient compte de l'anharmonicité des vibrations ν_2 et ν_7 et des interactions entre ces vibrations, on peut montrer que les fréquences des transitions actives en infrarouge sont définies par :

$$\nu_{1n} = \omega_2 - 2x_{22} + \omega_7 - (2n + 3)x_{77} + \left(\frac{2n + 5}{2}\right) x_{27} + (-1)^n g$$

$$\nu_{3n} = \omega_2 - 2x_{22} + 3\omega_7 - (6n + 15)x_{77} + \left(\frac{2n + 11}{2}\right) x_{27} + (-1)^n g$$

$$\nu_{5n} = \omega_2 - 2x_{22} + 5\omega_7 - (10n + 35)x_{77} + \left(\frac{2n + 17}{2}\right) x_{27} + (-1)^n g$$

pour la structure de la « branche R », et par :

$$\nu_{1n}' = \omega_2 - 2x_{22} - \omega_7 + (2n + 3)x_{77} + \left(\frac{2n + 1}{2}\right) x_{27} - (-1)^n g$$

$$\nu_{3n}' = \omega_2 - 2x_{22} - 3\omega_7 + (6n + 15)x_{77} + \left(\frac{2n + 1}{2}\right) x_{27} - (-1)^n g$$

pour la structure de la « branche P ».

Un essai d'identification des raies des « branches P et R » permet d'obtenir à partir des formules précédentes :

$$\omega_7 = 27{,}6 \text{ cm}^{-1}$$
$$x_{77} = 1{,}2 \text{ cm}^{-1}$$
$$x_{27} = -6{,}8 \text{ cm}^{-1}$$

Nous n'attachons aucune valeur à ces résultats tant que la structure fine de la bande à 832 cm^{-1} n'aura pas été complètement étudiée. Il n'en reste pas moins que la fréquence ν_7 doit être extrêmement basse.

Fig. 3 *a*.

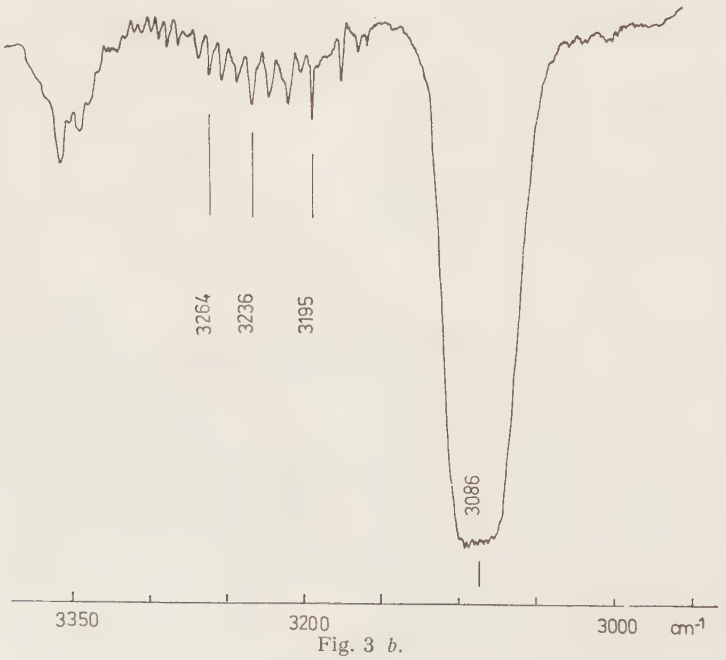


Fig. 3 *b*.

L'interprétation précédente reste encore valable pour les bandes complexes $\nu_2 + \nu_5$ vers 1 400 cm^{-1}, $\nu_2 + \nu_3 - \nu_6$ à 2 500 cm^{-1} et $\nu_1 + \nu_4 - \nu_6$ à 3 200 cm^{-1} (fig. 3).

Pour la bande $\nu_2 + \nu_5$ correspondant à la transition $\Sigma_g^+ \rightarrow \pi_g$ active en Raman et inactive en infrarouge, on observe entre 1 360 et 1 480 cm^{-1} une structure fine qui correspondrait à la « branche P », la « branche R » étant totalement masquée par la fondamentale très intense ν_4 à 1 575 cm^{-1}.

Pour les bandes à structure complexe à 2 500 et 3 200 cm^{-1}, ce sont au contraire les « branches P » qui se superposeraient avec les bandes intenses actives en infrarouge $\nu_2 + \nu_4$ à 2 400 cm^{-1} et $\nu_2 + \nu_3$ à 3 086 cm^{-1}.

D'autre part les vibrations ν_1 (Σ_g^+) et ν_5 (π_g) actives en Raman et inactives en infrarouge ont respectivement des fréquences voisines des vibrations ν_3 (Σ_u^+) et ν_6 (π_u) actives en infrarouge; on observe encore en absorption que les bandes correspondantes présentent une structure fine qui est très certainement liée à l'existence des fréquences actives en Raman (fig. 4).

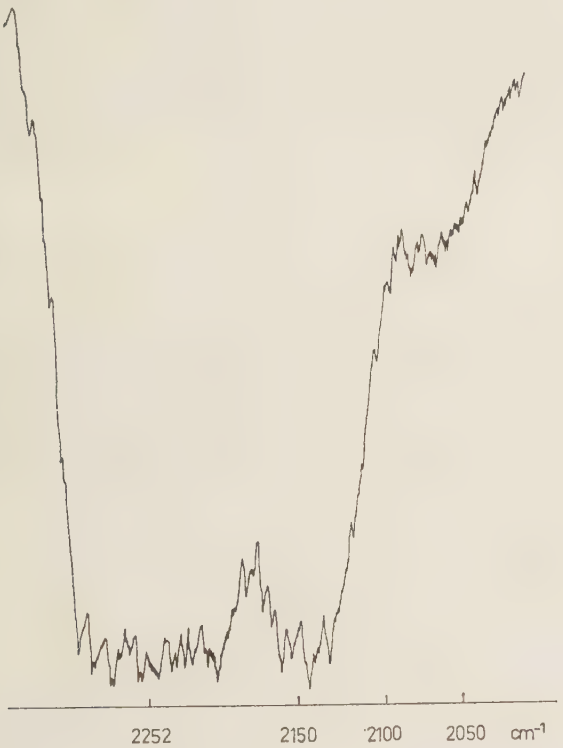


Fig. 4.

Conclusion.

Les bandes d'absorption du spectre infrarouge de C_3O_2 semblent maintenant être connues avec certitude. Des études très récentes du même composé par Miller et Fateley (7) sont en accord avec les nôtres sauf en ce qui concerne la bande à 280 cm^{-1} qui est à la limite du domaine d'utilisation de nos spectrographes et les bandes à 4 325 et 4 445 cm^{-1}, car ces auteurs n'ont pas exploré au delà de 4 000 cm^{-1}.

L'introduction de la fréquence ν_7 non encore observée permet une tentative d'explication de l'existence d'une structure fine de certaines bandes d'absorption de C_3O_2. Il est donc souhaitable que ν_7 soit déterminée expérimentalement.

Des doutes sur la valeur anormalement basse de cette fréquence ont été exprimés par certains auteurs. Pour cela ils ont invoqué le cas de C_2H_2 où ν_5 est inférieur à ν_4, de $N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$ qui possède un atome de plus que C_3O_2 et par conséquent devrait avoir une fréquence fondamentale inférieure (107 cm^{-1}).

Ces objections ne paraissent plus justifiées après toutes les données spectroscopiques maintenant connues de ce composé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Diels et Wolf. — *Ber.*, 1906, **39**, 689.
(2) Le Fevre et Le Fevre. — *J. chem. Soc. of London*, 1935, p. 1699.
(3) Levingstone et Rao. — *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 285.
(4) Long, Murfin et Williams. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1954, A **223**, 251.
(5) H. D. Rix. — *J. chem. Phys.*, Vol. 22, n° 3, mars 1954, 429.
(6) Lafferty, Maki et Plyler. — *J. chem. Phys.*, Vol. 40, janvier 1964, p. 224.
(7) Miller et Fateley. — *Spectrochim. Acta*, Vol 20, n° 3, mars 1964, p. 253.
(8) Diels et MayerHeim. — *Ber.*, 1907, **40**, 365.
(9) Ott et Schmid. — *Ber.*, 1926, **55**, 2126.
(10) Wilson, Decius et Cross. — *Molecular Vibrations*, Theory of Infrared and Raman Vibrational spectra, Mac Graw Hill, 1955.
(11) P. Barchewitz. — *Spectroscopie infrarouge*, Tome 1, vibrations moléculaires, Gauthiers-Villars, Paris, 1961.
(12) Halverson et Williams. — *J. chem. Phys.*, 1947, **15**, 552.
(13) L. L. Ames, White et Mann. — *J. chem. Phys.*, 1963, **38**, 910.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.
Dépôt légal 3e trimestre 1964. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND LUISANT-CHARTRES.

Imprimé en France.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1964, p. 1409.

N° 126. — ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DU POLYMÈRE DU SOUS-OXYDE DE CARBONE C_3O_2,

par Alpha O. DIALLO.

[*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie Physique, Faculté des Sciences, Orsay, S.-et-O.*]

(*Manuscrit reçu le* 5.6.64.)

SOMMAIRE

Le spectre infrarouge du polymère de C_3O_2 n'avait pas donné dans les études antérieures des renseignements utiles pour l'étude de ce composé. Il semble que cela est dû au fait que $(C_3O_2)_n$, très sensible à l'action de l'humidité atmosphérique, se transforme rapidement en un dérivé hydraté.

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'analyse spectroscopique infrarouge du polymère, de son dérivé hydraté et de ses produits de décomposition thermique fournissent de nombreuses données permettant d'identifier les principaux groupements fonctionnels ou unités structurales résultant de la polymérisation.

Introduction.

Des études dues à Reyerson et Kenneth Kobe [1] et à Klemenc, Wechsberg et Wagner [2] ont montré que les produits de polymérisation de C_3O_2 sont voisins des composés solides isolés par Brodie [3] en soumettant l'oxyde de carbone à l'action d'un courant électrique. Le caractère commun de ces oxydes est de présenter une composition variable au cours de différentes expériences.

Sans tenir compte cependant de ces variations, Hartley [4], puis Diels, Beckman et Tomnis [5] ont proposé deux structures différentes pour $(C_3O_2)_n$.

Les études les plus récentes de cette substance sont celles de Von L. Schmidt, Boehm et Hofman [6], [7]. Leurs travaux ont porté entre autres sur la diffraction des rayons X par sa 2-4-dinitrophénylhydrazone et sur son spectre infrarouge.

En utilisant l'analyse spectroscopique infrarouge, nous nous sommes proposés d'étudier $(C_3O_2)_n$ préparé à l'exclusion de toute impureté. Le spectre obtenu à partir du polymère ne s'identifie à celui rapporté par les auteurs précédents qu'après action de la vapeur d'eau atmosphérique. Par contre l'attribution des fréquences observées semble en partie en accord avec la structure proposée par eux. De plus la décomposition thermique du polymère, en ne régénérant pas exclusivement du C_3O_2, fournit des renseignements utiles à une interprétation sommaire.

Préparation du polymère.

La technique utilisée consiste à déposer le polymère sous forme de couche mince sur une face de lame de chlorure de sodium.

La cuve d'absorption doit être propre et bien sèche. On utilise comme fenêtres deux lames de NaCl dont l'une est fraîchement polie et l'autre très légèrement dépolie. Elles sont collées avec un minimum d'Apiezon L. On fait le vide pendant quelques heures pour vérifier l'étanchéité. On introduit C_3O_2 à une pression supérieure à 20 cm de mercure et on conserve à l'étuve à une température voisine de 30 °C. Cette température n'est pas indispensable. Elle correspond néanmoins aux meilleures conditions de polymérisation. Aux températures plus élevées, la graisse risque de fondre et de diffuser dans le polymère, tandis qu'aux basses températures, la polymérisation est lente. Le polymère se dépose sur la face interne de la lame dépolie.

Cette méthode permet de suivre la polymérisation et évite le dépôt du solide sur les deux faces des lames ou sur les parois de la cuve.

Spectre infrarouge.

Il a été obtenu avec un spectrographe Perkin-Elmer (modèle 21) double faisceau, équipé d'une optique de NaCl pour la région spectrale de 2 à 15 μ et à partir d'une couche mince du polymère sur lame.

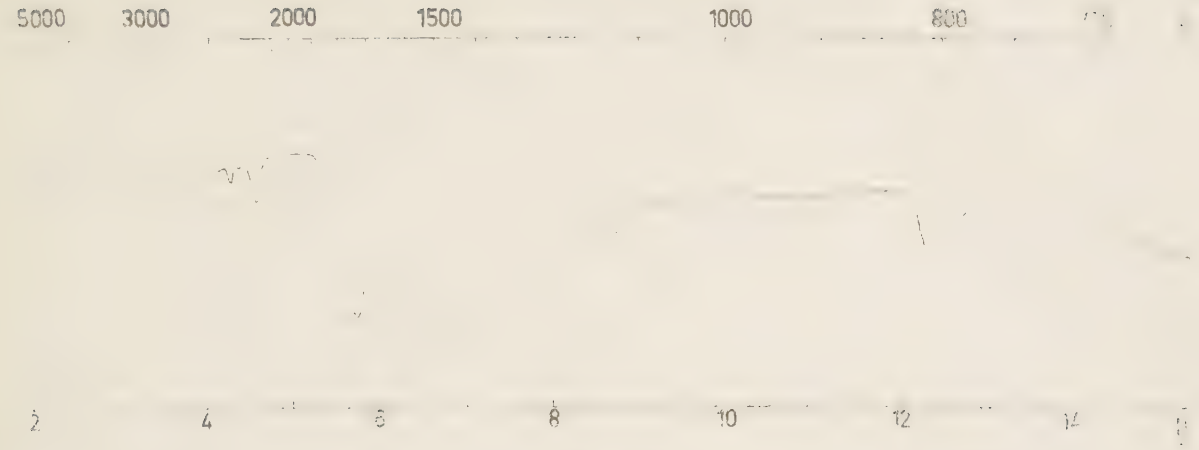


Fig. 1.

Le tableau ci-joint indique les fréquences observées en cm^{-1}.

Fréquences en cm^{-1}	*Intensités*
804	f
1 136	t.t.f
1 225	f
1 381	F
1 515	f
1 645	t.t.f
1 678	f
1 742	t.t.f
1 786	f
2 193	t.f
2 315	t.t.f

F : forte; f : faible; t.f : très faible; t.t.f : très très faible.

L'étude du spectre du gaz ([8]) en cours de polymérisation a montré que toutes les bandes du monomère disparaissaient. De plus, en fin de polymérisation, il n'a été observé aucune absorption résiduelle attribuable à des impuretés.

Attribution des fréquences (fig. 1).

L'identification suivante des bandes est basée sur le fait que la fréquence et parfois l'intensité d'absorption attribuables à des groupements fonctionnels ou à des unités structurales ne sont que légèrement influencées par le reste de la molécule. Elle s'inspire donc des tables de corrélations des fréquences caractéristiques expliquées théoriquement par les valeurs des constantes de force et confirmées par l'expérience. Elle ne constitue pas une attribution formelle car il existe plusieurs régions du spectre en particulier vers les fréquences basses où une bande d'absorption peut être associée à plus d'un groupement fonctionnel spécifique. Cependant, toute ambiguïté qui pourrait en résulter a été levée par la considération des propriétés du polymère, en particulier sa réaction avec la vapeur d'eau ou sa décomposition par la chaleur, et aussi par la nature même des bandes observées.

I. — Absorption dans la région de 2 000 à 800 cm^{-1}.

L'absence de bandes d'absorption près de 3 000 cm^{-1} montre que le polymère ne contient pas de liaisons à atome léger telles que O — H ou C — H. On doit considérer la région spectrale de 2 000 à 1 400 cm^{-1} comme celle des doubles liaisons. D'autre part, nous savons par expérience qu'il n'y a pas d'éléments autres que le carbone et l'oxygène.

Les bandes à 1 786, 1 742 et 1 678 cm^{-1} peuvent être considérées ensemble. Elles proviennent des vibrations de groupements carbonyles C = O. Leur multiplicité est probablement due à la présence de plusieurs groupements identiques dans le motif structural ([9]).

Les fréquences 1 645, 1 515 et 1381 cm^{-1} peuvent être associées aux vibrations des liaisons carbone-carbone. La bande à 1 645 cm^{-1}, à cause de son intensité atténuée, confirme la proximité des groupements carbonyles, tandis que celles à 1 515 et 1 381 cm^{-1} plus intenses indiquent certainement un phénomène de conjugaison des liaisons C = C, ou la présence des groupements de type O — C = C ([10]),

L'étude de nombreux composés a permis en effet d'établir que le domaine spectral compris entre 1 650 et 1 400 cm^{-1} est celui où apparaissent les bandes d'absorption des groupements semi saturés carbone-carbone, la position et l'intensité des bandes pouvant être influencées par la nature des substituants. Les corrélations paraissent bien établies pour nous permettre d'attribuer les bandes précédentes à des vibrations des groupements C = C et C — C, l'hydrogène étant absent.

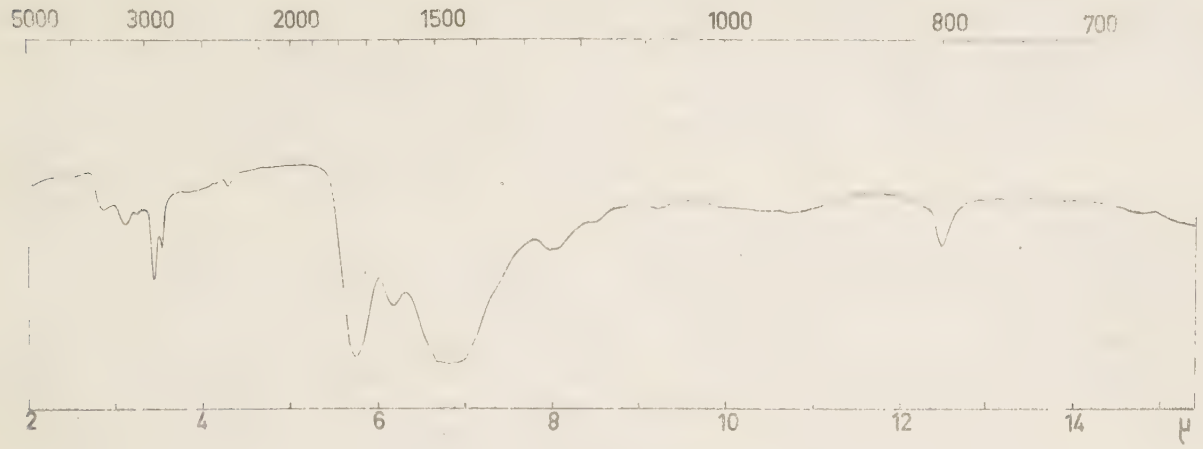


Fig. 2.

Bande à 1 255 cm⁻¹.

Il paraît difficile d'utiliser cette région pour identifier un groupement fonctionnel car, les alcools, les phénols, les acides carboxyliques et les esters montrent une forte absorption vers 1 250 cm⁻¹. On peut seulement dire qu'une bande à 1 225 cm⁻¹ est une indication de la présence de la liaison C — O — le carbone étant insaturé. Nous attribuons donc cette bande d'absorption au groupement = C — O.

Bande à 1 136 cm⁻¹.

L'étude comparée des composés hétérocycliques comportant un atome d'oxygène montre que le groupement C — O — C absorbe dans l'intervalle 1 124-1 030 cm⁻¹. Par contre, dans les substances insaturées, la bande se déplace vers les grandes fréquences. On peut donc considérer la fréquence 1 136 cm⁻¹ comme due à une vibration du motif structural = C — O — C =.

Bande à 804 cm⁻¹.

Malgré que de nombreux composés montrent une absorption autour de 800 cm⁻¹, il ne nous a pas été possible d'associer cette fréquence à une groupement spécifique ; une partie importante du schéma moléculaire doit être responsable de cette bande.

II. — Région de 2 300 à 2 000 cm⁻¹.

Cette région est généralement celle des triples liaisons et des doubles liaisons contiguës. Il nous a paru cependant impossible d'attribuer la bande à 2 193 cm⁻¹ à une vibration du groupement C ≡ C. L'absence d'azote d'autre part indique que cette fréquence est probablement la combinaison binaire 1 381 + 804 = 2 185 cm⁻¹.

La bande à 2 315 cm⁻¹ est vraisemblablement liée à la présence d'un groupement C = C = O.

Action de la vapeur d'eau atmosphérique sur le polymère.

Une pression partielle de CO_2 ou de N_2 séchés à travers une colonne de gel de silice pendant et après la polymérisation ne modifie pas la structure du polymère. Par contre, la vapeur d'eau réagit rapidement. L'exposition à l'air libre transforme $(C_3O_2)_n$ en un composé différent et apparemment stable (fig. 2).

L'apparition des bandes d'absorption dans la région de 3μ est significative. La bande vers 3 500 cm⁻¹ est due à une vibration de valence du radical O — H ; celle à 3 226 cm⁻¹ est liée a un groupement ≡ C — H ; celles à 2 924 et 2 857 cm⁻¹ enfin sont les fréquences caractéristiques du groupement — CH_2 —.

Si l'action de l'eau a lieu dans une cuve fermée il apparaît en même temps une bande d'absorption très faible vers 2 350 cm⁻¹, ce qui indiquerait un dégagement de CO_2.

La comparaison des spectres des figures 1 et 2 montre les modifications importantes intervenues dans la région de 2 000 à 900 cm⁻¹ qui sont également liées à l'action de la vapeur d'eau.

C'est le spectre infrarouge de cette forme qui a été rapporté par Von L. Schmidt, Boehm et Hofman (7).

Pour vérifier le mécanisme de l'influence de l'eau, nous avons effectué une polymérisation après avoir ajouté de l'air humide à C_3O_2. Nous avons obtenu

de nouveau un spectre infrarouge du film déposé sur lame semblable au spectre de la figure 2, ce qui confirme l'hypothèse de l'hydratation. Il est donc probable que la fixation de l'eau a lieu sur le polymère. On pourrait à ce sujet envisager une réaction d'insertion de H_2O au niveau des liaisons C=O et C=C après adsorption à la surface du polymère.

Décomposition thermique du polymère.

Pour étudier l'action de la chaleur, le polymère a été préparé dans une ampoule en verre «Pyrex», munie d'un robinet pour faire le vide. Lorsque la polymérisation est totale, cette ampoule est adaptée à une cuve pour l'étude des gaz. On la chauffe à différentes températures et on enregistre le spectre des produits obtenus par la décomposition.

Le polymère $(C_3O_2)_n$ chauffé à une température supérieure à 200 °C redonne C_3O_2, CO_2 et CO. Vers 600°, la décomposition est rapide et on obtient un dépôt de carbone. Il semble qu'au fur et à mesure des dégagements gazeux, il se dépose des oxydes de plus en plus pauvres en oxygène, si ce n'est un mélange plus complexe à définir.

On peut schématiser symboliquement le mécanisme par les séquences suivantes :

$$(C_3O_2)_n \rightarrow C_nO_n\left(\frac{n}{5}C_3O_2;\ \frac{n}{5}CO_2;\ \frac{n}{5}CO\right) + C_{2n}O_n$$

$$C_{2n}O_n \rightarrow C_nO_n\left(\frac{n}{5}C_3O_2;\ \frac{n}{5}CO_2;\ \frac{n}{5}CO\right) + nC$$

avec toutefois dans l'ordre $p_{C_3O_2} \geqslant p_{CO_2} \geqslant p_{CO}$ (p = pression du gaz).

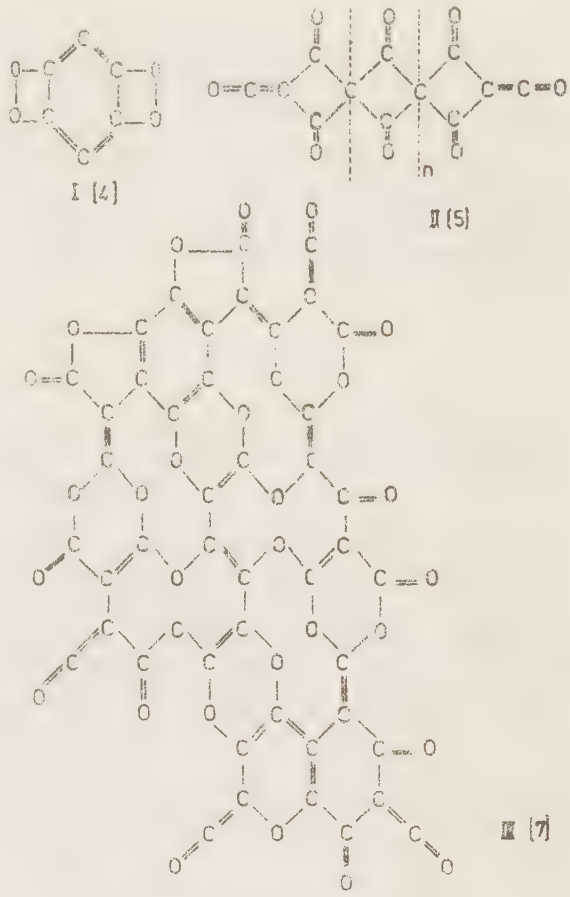
Discussion et interprétation sommaire.

Les résultats expérimentaux précédents nous fournissent quelques données permettant de discuter les structures ci-contre qui ont été proposées.

Il est hors de doute que $(C_3O_2)_n$ possède une structure hétérocyclique. La nature et la position des bandes d'absorption attribuables aux groupements C = O, C = C, = C — O — C = et = C — O — qui sont les mêmes que dans les systèmes polycondensés sont en faveur de cette structure.

Comme le modèle I ne contient pas tous ces groupements, il y a de fortes raisons de croire qu'il ne correspond pas au polymère étudié. Certaines des raisons précédentes et la production de CO_2 par la décomposition thermique nous permettent également de rejeter la formule II.

La forme III par contre permet en partie d'interpréter les bandes d'absorption observées. Elle mérite toutefois d'être vérifiée à partir du polymère et non de ses dérivés, en particulier par l'étude aux rayons X et la détermination du poids moléculaire (*).



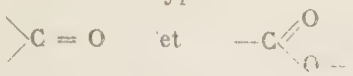
I [4] II [5] III [7]

Von L. Schmidt, Boehm et Hofman (7).

L'impossibilité de mettre en évidence un gaz résiduel en fin de polymérisation et aussi la restitution de C_3O_2 par l'action de la chaleur permet de supposer que le modèle O = C = C = C = O participe intégralement à la réaction de polymérisation. La production de CO et surtout de CO_2 dès 300 °C

(*) Nous venons de prendre connaissance d'une récente publication relative aux polymères du sous oxyde de carbone. Blake, Eeles et Jennings (14) ont obtenu par une méthode différente un échantillon du polymère et l'ont étudié aux rayons X et par spectrographie infrarouge. Leurs résultats en ce qui concerne le spectre infrarouge ne diffère pas essentiellement des nôtres.

indique des liaisons de type



faciles à rompre thermiquement. Il est en effet improbable que C et O soient d'abord libérés à l'état atomique pour se recombiner ensuite, afin de donner ces composés.

Comme la pression du gaz et la surface de dépôt jouent un rôle important dans le phénomène de la polymérisation, on peut penser que le mécanisme est catalysé par ces facteurs. En ce qui concerne C_3O_2 liquide, il est incolore. Une polymérisation a été obtenue de la façon suivante :

Dans une ampoule complètement purgée d'air et entourée de neige carbonique, on introduit le sous-oxyde de carbone, puis de l'azote R sec jusqu'à une pression de un atmosphère. L'ampoule est ensuite scellée et abandonnée dans un vase Dewar à la température ambiante. C_3O_2 resté liquide se colore en jaune en quelques heures, puis se prend subitement en masse. La substance pulvérisée apparaît rouge sombre, mais se dissout dans les solutions alcalines en donnant une coloration rouge intense.

Le spectre infrarouge obtenu à partir de pastilles dont la composition varie entre 1 et 3 mg du polymère pour 390 mg de KBr est identique au spectre rapporté par Von L. SCHMIDT, BOEHM et HOFMAN (7) et ne diffère pas sensiblement du spectre de la figure 2.

Comme C_3O_2 est chromogène, la coloration de son polymère est probablement liée en partie à la présence possible de part et d'autre des groupements carbonyles, des atomes de carbone comportant de liaisons éthyléniques. D'autre part, la polymérisation par simple ouverture des liaisons π suivie d'une association intermoléculaire ferait apparaître des fréquences attribuables aux groupements

C — O — O — C (peroxydes) et

qui se situent normalement dans la région de 920-830 cm^{-1} ([12]) alors qu'aucune bande d'absorption n'a été mise en évidence dans ce domaine spectral.

Pour expliquer le spectre infrarouge observé, il y a quelques raisons de penser que le phénomène de polymérisation a lieu suivant un mécanisme analogue à une réaction de DIELS, ALDER en phase gazeuse ([13]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) REYERSON et K. KOBE. — *Chem. Rev.*, 1930, **7**, 479.
(2) KLEMENC, WECHSBERG et WAGNER. — *Z. phys. Chem.*, 1934, A 170, 97.
(3) BRODIE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1873, **21**, 245.
(4) HARTLEY. — *Chem. News.*, 1906, **94**, 40.
(5) DIELS, BECKMAN et TOMMIS. — *Ann. Chem.*, 1924, **439**, 76.
(6) et (7) SCHMIDT, BOEHM et HOFMAN. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1955, **282**, 241; 1959, **296**, 246.
(8) DIALLO et BARCHEWITZ. — *J. Chim. phys.*, à paraître.
(9) BELLAMY. — *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Cº Ldt, 1958.
(10) ROSENKRANTZ et GUT. — *Helv. chem. Acta*, 1953, **36**, 1000.
(11) MINKOFF. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **224**, 176.
(12) SCHREVE, HEETER, KNIGHT et SWERN. — *Anal. Chem.*, 1951, **28**, 282.
(13) DIELS et ALDER. — *Annalen*, 1928, **460**, 98.
INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
(14) BLAKE, EELES et JENNINGS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 691.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 261, p. 5386-5389 (20 décembre 1965). Groupe 6.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge du sous-sulfure de carbone à l'état liquide.* Note (*) de M. Alpha O. Diallo, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption infrarouge sous une faible résolution du sous-sulfure de carbone liquide, préparé par la réduction du sulfure de carbone entre électrodes de charbon parcourues par un courant de 10 A, est étudié qualitativement dans la région spectrale de 2 à 15 μ.

Les bandes de vibration observées sont comparées sommairement à celles du sous-oxyde de carbone, qui a fait l'objet d'une étude antérieure.

Une analyse récente du spectre d'absorption infrarouge du sous-oxyde de carbone (C_3O_2) (1) nous a montré qu'il était désirable d'appliquer la même étude au sous-sulfure de carbone (C_3S_2) qui n'a pas encore attiré l'attention des expérimentateurs utilisant des méthodes physiques. Les informations qu'on pourrait en recueillir sont particulièrement utiles, car seule la méthode spectroscopique a mis en évidence de manière définitive la forme linéaire et symétrique de C_3O_2.

Préparation. — Le procédé expérimental utilisé est une adaptation de la méthode de Lengyel (2), qui consiste à réduire la vapeur de CS_2 au moyen d'un arc électrique produit entre électrodes de charbon parcourues par un courant d'intensité variant entre 10 et 30 A.

Le sulfure de carbone à utiliser est distillé sur chlorure de calcium et le distillat est recueilli sur de l'anhydride phosphorique.

La totalité de la réaction est effectuée dans un ballon rond muni de trois cols, dont deux diamétralement opposés sont destinés à l'introduction des électrodes et le troisième à l'adaptation d'un réfrigérant ascendant.

Ce système communique avec un deuxième ballon contenant le sulfure de carbone par une tubulure latérale avec robinet de sécurité. On évacue complètement le ballon de réaction et distille progressivement le sulfure après avoir établi le courant. Dès qu'il y a suffisamment de vapeur dans le ballon, l'arc s'amorce spontanément.

Le système est refroidi pendant toute la durée de l'opération par un courant d'air comprimé. La vapeur de CS_2 non transformée se condense dans le réfrigérant et retombe goutte à goutte dans le ballon de réaction dont la température est encore suffisante pour vaporiser à nouveau le liquide, cependant que la réduction continue.

En fin d'opération, on obtient le sous-sulfure de carbone en solution dans CS_2.

La solution est filtrée pour séparer le charbon et une partie du soufre également présent dans le mélange.

L'excès de ce dernier est éliminé par du cuivre ou du mercure. On distille CS_2 sous vide à la température ambiante.

Toutes les manipulations de purification et de remplissage de cuves doivent être effectuées à l'abri de l'air car le sous-sulfure est très instable et se polymérise rapidement.

Spectre d'absorption infrarouge du sous-sulfure de carbone à l'état liquide entre 2 *et* 15 μ. — Le spectre infrarouge a été obtenu à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer (modèle 21) double faisceau, équipé d'une optique de NaCl.

Les figures ci-après indiquent la région spectrale et la forme des bandes comparées à celles de CS_2. Elles sont le résultat de l'examen des spectres de plusieurs fractions du sous-sulfure à différents stades de la purification. Nous avons étudié les bandes du liquide sous des épaisseurs variables. Les parcours supérieurs à 1/10e de millimètre n'ont pas été retenus, car

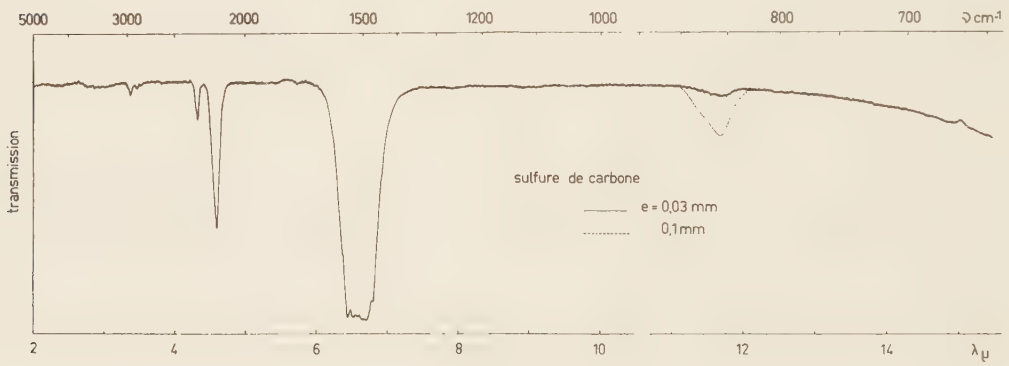


Fig. 1.

il a été trouvé que l'absorption est trop intense pour permettre de pointer de manière satisfaisante les bandes.

La bande fondamentale de CS_2 vers 1515 cm^{-1}, ainsi que celles à 2175 et 807 cm^{-1} étaient présentes dans le liquide brut. Comme C_3S_2 montre également une absorption dans les mêmes régions spectrales, le degré de pureté a été déterminé par la disparition de la bande de CS_2 à 807 cm^{-1}. Les autres bandes ont une intensité faible et parmi elles, celles qui ne coïncident pas avec les bandes du sous-sulfure ont complètement disparu dans les spectres définitifs.

L'enregistrement de spectres après un séjour prolongé du liquide dans la cuve nous a montré que certaines bandes changent de forme et d'intensité. Une des causes essentielles de ces variations semble être la polymérisation du sous-sulfure par conservation.

Pour interpréter le spectre d'absorption infrarouge du sous-sulfure de carbone, on peut utiliser avec profit les résultats déjà obtenus à partir de C_3O_2.

Sur la base de la théorie de la valence, la structure conforme pour les deux molécules est la configuration linéaire et symétrique. Deux atomes de carbone disposés symétriquement par rapport au troisième sont liés aux oxygènes ou aux soufres situés aux extrémités de la chaîne.

Les distances interatomiques C—S et C—C prises égales respectivement à 1,55 et 1,28 Å conduisent à un moment d'inertie de 920.10^{-40} g/cm^2 pour le modèle linéaire. La distance des raies rotationnelles pour une telle molécule atteint la valeur anormalement basse de 0,057 cm^{-1}.

Malgré la faible dispersion du spectrographe utilisé on peut néanmoins faire quelques hypothèses. Si nous considérons l'interprétation vibrationnelle d'une molécule penta-atomique linéaire et symétrique, la théorie

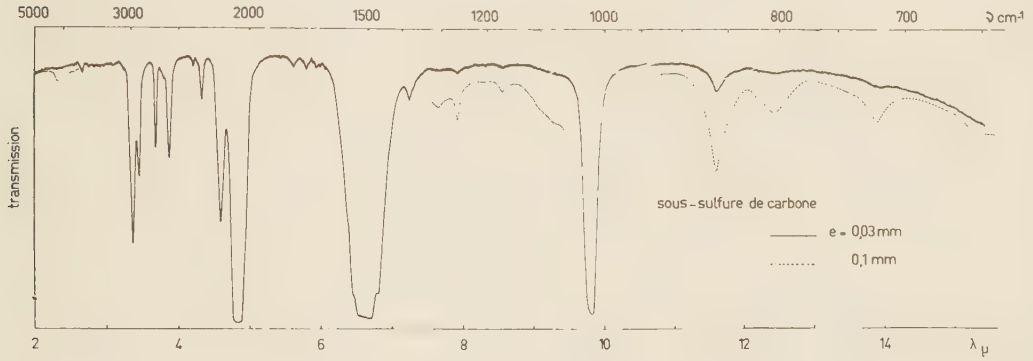


Fig. 2.

des groupes prévoit sept vibrations fondamentales dont l'activité et la symétrie se décomposent comme suit :

Symétrie.	Nombre de vibrations.	Activités.
Σ_g^+	2	R
Σ_u^+	2	I
π_g	1	R
π_u	2	I

En estimant les constantes de force à partir de molécules possédant des liaisons analogues (C_3O_2, CS_2) on peut prévoir que les quatre vibrations de types de symétrie Σ_u^+ et Σ_g^+ apparaîtront dans le domaine spectral exploré. Ces prévisions nous permettent d'attribuer les bandes d'absorption très intenses vers 1510 et 1020 cm^{-1} aux vibrations antisymétriques C—S et C—C du type Σ_u^+.

On peut ajouter toutefois que la comparaison si utile soit-elle, n'est mentionnée ici qu'à titre provisoire.

On doit seulement la considérer comme une base de départ pour des études ultérieures qui sont nécessaires pour analyser le spectre.

De même, la fréquence de la vibration symétrique C—S ne doit pas être très différente de celle de l'antisymétrique car le couplage est certainement faible pour une telle molécule.

Il est souhaitable que la plupart des bandes soient examinées avec une meilleure résolution.

Si une étude de leurs composantes pouvait être obtenue, une certaine connaissance des constantes de force et des interactions des vibrations des molécules linéaires à doubles liaisons cumulées serait possible.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) A. O. Diallo et P. Barchewitz, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1296.

(2) B. V. Lengyel, *Ber.*, 26, 1893, p. 2963.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

170892. — Imp. Gauthier-Villars — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 263, p. 1200-1201 (14 novembre 1966). Série C

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouvelle étude par spectrographie infrarouge du polymère du sous-sulfure de carbone* C_3S_2. Note (*) de M. Alpha O. Diallo, présentée par M. Georges Champetier.

$(C_3S_2)_n$ isolé à partir du monomère en phase liquide a été étudié par spectrographie infrarouge entre 5 000 et 700 cm^{-1}. L'analyse du spectre du liquide en cours de polymérisation a montré que toutes les bandes de C_3S_2 disparaissaient. L'attribution des fréquences de vibrations des groupements C=C, C=S et C—S a été réexaminée et discutée.

Dans une Note précédente (1) nous avons donné les résultats d'une étude relative à une variété de polymère de sous-sulfure de carbone. A la lumière de nouvelles expériences, nous avons constaté que C_3S_2 est plus instable qu'il ne nous avait semblé auparavant. Il apparaît que la polymérisation thermique ou par l'action de l'air, outre une décomposition importante qu'elles entraînent, introduisent des impuretés difficilement éliminables, comme dans le cas de certains composés organiques purifiés par distillation sous vide (2). En conséquence, les spectres obtenus à partir d'échantillons isolés par ces méthodes de préparation ne peuvent pas être attribués entièrement à $(C_3S_2)_n$.

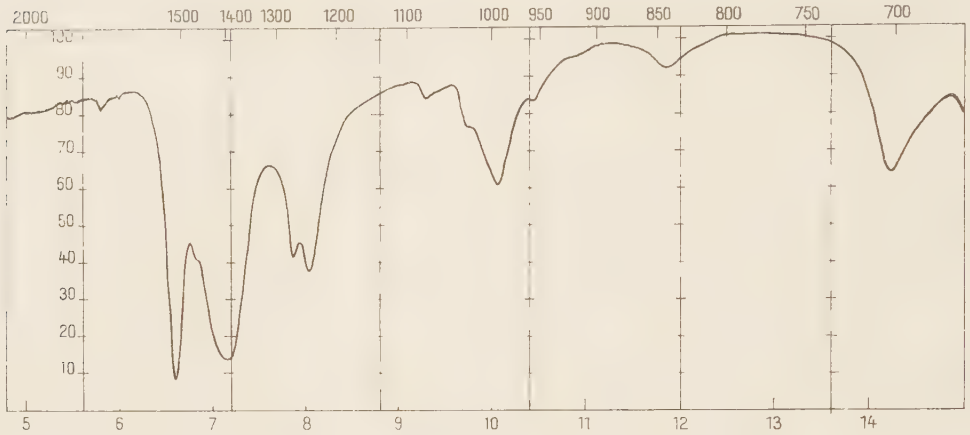
Nous analysons dans la présente Note le spectre d'absorption infrarouge du polymère formé à partir de C_3S_2 liquide, à la température ordinaire, par simple conservation à l'abri de l'humidité atmosphérique. Cette variété qui ne semble pas avoir été décrite antérieurement, tout au moins à notre connaissance, est stable contrairement aux formes précédentes, et son degré de pureté a été soigneusement contrôlé en suivant les modifications des bandes du monomère aux différents stades de la purification. La fin de la polymérisation est indiquée par la disparition de toutes les bandes attribuées précédemment à C_3S_2 (3).

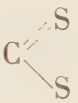
La figure ci-après indique la région spectrale et la forme des bandes observées. L'intensité relative de la bande à 1515 cm^{-1} baisse modérément après ouverture de la cuve (lorsque l'expérience est réalisée dans une cuve à liquide) et par pompage prolongé ou par confection de pastilles. Ceci indique que CS_2 ou C_3S_2 qui absorbent également dans cette région ont probablement diffusé dans le polymère, mais qu'ils sont éliminés par pompage ou par léger chauffage.

Bandes à 1515 *et* 1400 cm^{-1}. — Ces bandes, par analogie avec celles du polymère du sous-oxyde de carbone $(C_3O_2)_x$ à 1515 et 1390 cm^{-1} décrites par ailleurs, sont attribuées à des fréquences de vibrations C=C (4).

Région de 1300-700 cm^{-1}. — Les bandes à 1275-1245 cm^{-1} peuvent être associées à des vibrations C=S dans un groupement $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C \end{matrix}\!\!>\!C{=}S$, en

l'absence de conjugaison. On remarquera qu'elles occupent la même région spectrale que celle où apparaît la vibration de déformation C—O—H. Mais le mode d'obtention du polymère ainsi que l'absence d'absorption à 3 600 et 3 200 cm^{-1} (O—H) et vers 1100 cm^{-1} (C—O) ne permettent aucune confusion ([5]).



La référence aux tables de corrélations des fréquences de vibrations de dérivés thiocarbonyles montre que les bandes situées vers 1000 cm^{-1} sont liées à des vibrations de la liaison C=S dans un groupement  [([5]), ([6])].

Enfin, les bandes à 845 et 703 cm^{-1} proviennent des vibrations C—S, car la conjugaison avec les liaisons C=S augmente probablement la constante de force et accroît la fréquence correspondante située normalement entre 700 et 600 cm^{-1} ([5]).

(*) Séance du 24 octobre 1966.

([1]) A. O. Diallo et J. H. Dixmier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 375.

([2]) L. C. Thomas, *Chemistry Research Division Porton Down*, Salisbury, Wilts (Communication privée).

([3]) A. O. Diallo, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5386.

([4]) A. O. Diallo, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1409.

([5]) Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, and Methuen Co Ldt., 1958.

([6]) Bellamy et Rogash, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2218.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-physique*, Bâtiment 350, *Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Essonne.*)

173639. — Imp. GAUTHIER-VILLARS. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e)
Imprimé en France.